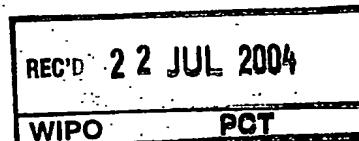




EPO4/50591

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION



COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

02 JUIN 2004

Fait à Paris, le _____

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE'.

Martine PLANCHE

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa

N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

REMISE DES PIÈCES		Réservé à l'INPI	
DATE	1 ^{er} AOUT 2003		
LIEU	INPI PARIS F		
N° D'ENREGISTREMENT	0309561		
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI			
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE	01 AOUT 2003		
PAR L'INPI			
Vos références pour ce dossier (facultatif) S 2003/27			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date / /
		N°	Date / /
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		N°	Date / /
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Procédé de préparation de substances organiques iodées de faible masse moléculaire et substances organiques iodées de faible masse moléculaire			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / /	N°
		Pays ou organisation Date / /	N°
		Pays ou organisation Date / /	N°
<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		SOLVAY	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue	Rue du Prince Albert, 33	
	Code postal et ville	1050	Bruxelles
Pays		Belgique	
Nationalité		Belge	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES		Réervé à l'INPI
DATE	1 ^{er} AOUT 2003	
LIEU	INPI PARIS F	
N° D'ENREGISTREMENT	DB 540 W /260899	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		
0309461		
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		S 2003/27
6 MANDATAIRE		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		
7 INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>):
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE <i>(Nom et qualité du signataire)</i> SOLVAY (Société Anonyme)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI

Procédé de préparation de substances organiques iodées de faible masse moléculaire et substances organiques iodées de faible masse moléculaire

La présente invention concerne un procédé de préparation de substances organiques iodées de faible masse moléculaire, des substances organiques iodées de faible masse moléculaire, et un procédé de préparation d'un polymère faisant intervenir ces substances organiques iodées de faible masse moléculaire.

5 Le brevet US-A-5 144 067 décrit un procédé pour la coproduction d'un iodure d'alkyle d'une part et d'un acide et/ou d'un anhydride mono- α -iodocarboxylique d'autre part, selon lequel on fait réagir un mélange d'un composé iodé, par exemple l'iode moléculaire, un anhydride carboxylique, tel que l'anhydride acétique, et un peroxyde, tel que l'eau oxygénée, à une 10 température élevée.

Le brevet US-A-5 430 208 décrit un procédé de synthèse de 1-chloro-1-iodoéthane selon lequel on fait réagir de l'acide iodhydrique avec du chlorure de vinyle en présence d'un catalyseur iodé, organique (comme le 1,2-diidoéthane) ou inorganique (comme l'iodure de potassium ou l'iode moléculaire).

15 Heasley et al., J. Am. Chem. Soc., 1988, pp. 198-201, ont synthétisé différentes substances organiques iodées en faisant réagir de l'hypoiodure de tert-butyle avec différentes substances éthyléniquement insaturées, en présence de BF_3 ou sous l'action d'un rayonnement ultraviolet. En particulier, ils ont ainsi synthétisé la substance de formule $(CH_3)_3-C-O-CH_2-CH\phi I$, où ϕ désigne un 20 groupement phényle.

Cambie et al., J.Chem. Soc., Chem. Comm., 1973, vol. 11, pp. 359-360, ont également synthétisé la substance $(CH_3)_3-C-O-CH_2-CH\phi I$ en faisant réagir du styrène, de l'iode moléculaire et de l'acétate de thallium(I).

25 Les procédés de synthèse de substances organiques iodées de faible masse moléculaire de l'art antérieur sont des procédés compliqués. Ils nécessitent en outre la mise en œuvre de matières premières coûteuses et/ou dangereuses à manipuler. Les substances organiques iodées de faible masse moléculaire ainsi produites sont elles-mêmes très coûteuses.

Il est également connu que plusieurs substances organiques iodées de 30 faible masse moléculaire peuvent être utilisées comme agents amorceurs de polymérisation radicalaire contrôlée (polymérisations de type « ITP »).

Toutefois, le « meilleur » choix en termes d'efficacité d'amorçage de la polymérisation et des propriétés des polymères ainsi produits dépend souvent de la nature même des monomères, d'où la nécessité d'avoir à sa disposition une panoplie assez large d'agents amorceurs organiques iodés si l'on souhaite polymériser des monomères de nature chimique différente, tous dans des conditions optimales.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation qui permet à la fois de bénéficier de tous les avantages des procédés de l'art antérieur et d'en éviter tous les inconvénients.

A cet effet, l'invention concerne un procédé de préparation d'une ou plusieurs substances organiques iodées ayant une masse moléculaire inférieure à 2000 (substances (S)), mettant en oeuvre :

- (A) au moins une substance génératrice de radicaux libres choisie parmi les peroxydes, les diazocomposés, les dialkyldiphénylalcanes, les substances dérivées du tétraphényléthane, les boranes et les substances iniferters comprenant au moins un groupement disulfure de thiurame,
- (B) au moins une substance organique contenant au moins une double liaison éthylénique, capable d'additionner un radical libre sur sa double liaison éthylénique,
- (C) de l'iode moléculaire,

qui comprend les étapes selon lesquelles :

- (1) on introduit dans un réacteur au moins une fraction de (A), au moins une fraction de (B) et au moins une fraction de (C), puis
- (2) on fait réagir le contenu du réacteur, tout en y introduisant le solde éventuel de (A), le solde éventuel de (B) et le solde éventuel de (C), jusqu'à un moment auquel le contenu du réacteur est un mélange comprenant une ou plusieurs substances (S) [mélange (M)].

Outre la ou les substances (S), une ou plusieurs substances organiques iodées autres que la ou les substances (S) peuvent éventuellement être préparées par le procédé selon l'invention [substances (S')].

Le poids de la ou des substances organiques iodées (S') rapporté au poids de la ou des substances (S) est de préférence inférieur à 1, de manière particulièrement préférée inférieur à 0,2 et de manière tout particulièrement préférée inférieur à 0,05.

La ou les substances (S) ont une masse moléculaire de préférence inférieure à 1000, de manière particulièrement préférée inférieure à 500 et de

manière tout particulièrement préférée inférieure à 250.

La ou les substances (S) ont une masse moléculaire moyenne en nombre avantageusement inférieure à 500, de préférence inférieure à 250.

Par peroxydes, on entend désigner aussi bien les peroxydes organiques que 5 les peroxydes inorganiques.

Une première famille de substances parmi lesquelles la substance génératrice de radicaux libres est choisie préférentiellement est celle des peroxydes organiques.

A titres d'exemples de peroxydes organiques, on peut citer :

- 10 - les peroxydes de dialkyle comme le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de tert-butyle et de cumyle et le peroxyde de di-tert-butyle ;
- les peroxydes de diacyle tels que le peroxyde de diisononanoyle, le peroxyde de dioctanoyle, le peroxyde de didécanoyle, le peroxyde de dilauroyle, le peroxyde de di(2-méthylbenzoyle), le peroxyde de dibenzoyle et le peroxyde 15 de di(4-chlorobenzoyle) ;
- l'acetyl cyclohexane sulfonyle peroxyde ;
- les peroxydicarbonates de dialkyle comme le peroxydicarbonate de diéthyle, le peroxydicarbonate de diisopropyle, le peroxydicarbonate de di(sec-butyle), le peroxydicarbonate de dimyristyle, le peroxydicarbonate de dicétyle, le peroxydicarbonate de di(2-éthylhexyle) et le peroxydicarbonate de di(4-tert-butylcyclohexyle) ;
- les percarbonates de dialkyle comme le tert-amylperoxy 2-éthylhexyle carbonate et le tert-butylperoxy isopropyl carbonate ;
- les peresters comme le pernéodécanoate de cumyle, le pernéodécanoate de tert-amyle, le perpivalate de tert-butyle, le per(2-éthylhexanoate) de tert-butyle, le perisobutyrate de tert-butyle, le perisononanoate de tert-butyle, le 2,5-diperbenzoate de 2,5-diméthylhexane, le perbenzoate de tert-butyle ;
- les percétals comme le 1,1-bis(tert-butylperoxy)cyclohexane et le 2,2-bis(tert-butylperoxy)butane ;
- 30 - les peroxydes cétones tels que le méthyl éthyl cétone peroxyde, le peroxyde de cyclohexanone et l'acetyl acétone peroxyde ;
- les hydroperoxydes organiques comme l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de tert-butyle et l'hydroperoxyde de pinane.

Les peroxydes organiques sont choisis de préférence parmi les peroxydes de dialkyle, les peroxydes de diacyle, les peroxydicarbonates de dialkyle et les peresters. Ils sont choisis de manière particulièrement préférée parmi les 35

peroxydes de dialkyle et les peroxydicarbonates de dialkyle et, de manière tout particulièrement préférée, parmi les peroxydes de dialkyle dont chacune des chaînes alkyles comprend au plus 4 atomes de carbone et les peroxydicarbonates de dialkyle dont chacune des chaînes alkyles comprend au plus 4 atomes de carbone. Le peroxyde de di-tert-butyle et le peroxydicarbonate de diéthyle ont donné d'excellents résultats.

Une seconde famille de substances parmi lesquelles la substance génératrice de radicaux libres est choisie préférentiellement est celle des peroxydes inorganiques.

A titre d'exemples de peroxydes inorganiques, on peut citer :

- l'eau oxygénée ;
- les persulfates comme le persulfate d'ammonium, le persulfate de sodium et le persulfate de potassium ;
- les perborates.

Les peroxydes inorganiques sont de préférence des persulfates. Le persulfate d'ammonium a donné d'excellents résultats.

Une troisième famille de substances parmi lesquelles la substance génératrice de radicaux libres est choisie préférentiellement est celle des diazocomposés.

A titre d'exemples de diazocomposés, on peut citer l'azobis(isobutyronitrile), l'azobis(2,4-diméthyl-valéronitrile), les azoamidines et sels d'azomidinium.

Les diazocomposés sont de préférence porteurs d'un ou plusieurs groupements nitriles. L'azobis(isobutyronitrile) a donné d'excellents résultats.

A titre d'exemples de dialkyldiphénylalcanes, on peut citer le 3,4-diméthyl-3,4-diphénylhexane et le 2,3-diméthyl-2,3-diphénylbutane.

A titre d'exemples de substances dérivées du tétraphényléthane, on peut citer $N\equiv C-C\phi_2-C\phi_2-C\equiv N$, $\text{HO}-C\phi_2-C\phi_2-\text{O}\phi$, $\text{O}_3\text{Si}-C\phi_2-C\phi_2-\text{Si}\text{O}_3$, $(\text{HO})_3\text{Si}-C\phi_2-C\phi_2-\text{Si}(\text{O}\phi)_3$ et $\phi\text{O}-C\phi_2-C\phi_2-\text{O}\phi$; dans les substances exemplifiées ci-dessous, ϕ est un groupement phényle et ϕ est un groupement alkyle en C_1-C_{20} .

A titre d'exemples de boranes, on peut citer les trialkylboranes $(B(\text{OO}\phi)_3)$ comme le triméthylborane et le triphénylboration $(B(\text{OO}\phi)_3)$, ϕ et ϕ tels que définis précédemment.

A titre d'exemples de substances infértes comprenant au moins un groupement disulfure de thiurame, on peut citer $\text{O}_2\text{N}-(S=)C-S-S-C(=S)-N\text{O}_2$, les ϕ , égaux ou différents, étant tels que définis précédemment.

La substance organique contenant au moins une double liaison éthylénique,

capable d'additionner un radical libre sur sa double liaison éthylénique répond avantageusement à la formule $C\Psi_2 = C\Psi\Xi$ où

- les Ψ représentent, indépendamment entre eux et de Ξ , (i) un atome d'hydrogène, (ii) un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode,
5 (iii) un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{20} ;
- Ξ représente (i) un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode, (ii) un groupement phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes choisis parmi les atomes d'halogène autres que l'atome d'iode et les groupements alkyles en C_1-C_8 ,
- 10 (iii) un groupement $-O-C(=O)-\Omega$, (iv) un groupement nitrile, (v) un groupement $-C(=O)-O-\Omega$, ou (vi) un groupement $-C(=O)-N\Omega_2$;
- Ω représente (i) un atome d'hydrogène, ou (ii) un groupement hydrocarboné en C_1-C_{20} , saturé ou éthyléniquement insaturé ou aromatique.

Une première famille de substances préférées répondant à la formule
15 $C\Psi_2 = C\Psi\Xi$ est celle où Ξ représente un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode [famille (F1)].

Les substances de la famille (F1) ont de préférence au plus 3 atomes de carbone. De manière particulièrement préférée, elles sont choisies parmi le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le trichloroéthylène, le
20 chlorotrifluoroéthylène, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène et l'hexafluoropropylène. De manière tout particulièrement préférée, elles sont choisies parmi le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène et l'hexafluoropropylène.

Une seconde famille de substances préférées répondant à la formule
25 $C\Psi_2 = C\Psi\Xi$ est celle où Ξ représente un groupement phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes choisis parmi les atomes d'halogène autres que l'atome d'iode et les groupements alkyles en C_1-C_8 [famille (F2)].

Les substances de la famille (F2) répondent de préférence à la formule $CH_2 = CH\Xi$, Ξ tel que défini au paragraphe précédent. Parmi toutes les
30 substances de la famille (F2), le styrène a donné d'excellents résultats.

Une troisième famille de substances préférées répondant à la formule $C\Psi_2 = C\Psi\Xi$ est celle où Ξ représente un groupement $-O-C(=O)-\Omega$, Ω tel que défini précédemment [famille (F3)].

Les substances de la famille (F3) répondent de préférence à la formule
35 $CH_2 = CH\Xi$, Ξ tel que défini au paragraphe précédent. Parmi toutes les substances de la famille (F3), l'acétate de vinyle a donné d'excellents résultats.

Une quatrième famille de substances préférées répondant à la formule $C\Psi_2 = C\Psi\Xi$ est celle où Ξ représente un groupement choisi parmi les groupements nitrile, $-C(=O)-O-\Omega$ et $-C(=O)-N\Omega_2$, Ω tel que défini précédemment [famille (F4)].

5 Les substances de la famille (F4) répondent de préférence soit à la formule $CH_2 = CH\Xi$, soit à la formule $CH_2 = C(CH_3)\Xi$, soit encore à la formule $CH_2 = CF\Xi$, Ξ tel que défini au paragraphe précédent. De manière particulièrement préférée, elles répondent à la formule $CH_2 = CH-C(=O)-O-\Omega$ ou à la formule $CH_2 = C(CH_3)-C(=O)-O-\Omega$, Ω tel que défini précédemment. De 10 manière tout particulièrement préférée, elles sont choisies parmi l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate de 2-ethylhexyle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate de n-butyle. Parmi toutes les substances de la famille (F4), l'acrylate de méthyle a donné d'excellents résultats.

15 Comme exemples de substances organiques contenant au moins une double liaison éthylénique et capables d'additionner un radical libre sur leur double liaison éthylénique autres que les substances susmentionnées, on peut citer l'éthylène, le propylène et le butadiène.

20 Lorsque le procédé selon l'invention met en oeuvre plusieurs substances organiques contenant au moins une double liaison éthylénique, capables d'additionner un radical libre sur leur double liaison éthylénique, avantageusement au moins une d'elles est choisie parmi les substances de la famille (F1) et au moins une autre est choisie parmi les substances des familles (F3) et (F4). De préférence, au moins une d'elles est choisie parmi le chlorure de 25 vinyle, le chlorure de vinylidène et le fluorure de vinylidène et au moins une autre est choisie parmi l'acétate de vinyle, l'acrylate de méthyle et l'acrylate de n-butyle. De manière particulièrement préférée, une d'elles est le chlorure de vinylidène et une autre est l'acrylate de méthyle.

30 La température à laquelle on fait réagir le contenu du réacteur vaut avantageusement de $-50^{\circ}C$ à $300^{\circ}C$, de préférence de 0 à $150^{\circ}C$.

De préférence, la totalité de (A), de (B) et de (C) est introduite dans le réacteur à l'étape (1).

35 Selon une première variante préférée du procédé selon l'invention [variante (1)], on fait réagir le contenu du réacteur jusqu'à ce que la quantité de (B) consommée par la réaction n'évolue plus.

Selon la variante (1), le nombre de moles de (C) rapporté au nombre de

moles de (A) est avantageusement supérieur ou égal à 90%, de préférence supérieur ou égal à 100% et de manière particulièrement préférée supérieur ou égal à 105%. En outre, le nombre de moles de (C) rapporté au nombre de moles de (A) est avantageusement inférieur à 200% et de préférence inférieur à 150%.

5 Selon la variante (1), le nombre de moles de (C) rapporté au nombre de moles de (B) vaut habituellement plus de 0,5%. Il peut être supérieur à 5%, voire supérieur à 50%, et peut même parfois excéder 100%, sans que le bon fonctionnement du procédé selon l'invention soit affecté. En outre, le nombre de moles de (C) rapporté au nombre de moles de (B) est avantageusement inférieur à 200% et de préférence inférieur à 150%.

10 Selon une seconde variante préférée du procédé selon l'invention [variante (2)], le procédé comprend en outre une étape (3), postérieure à l'étape (2), selon laquelle on met fin à la réaction en cours, par exemple en refroidissant brusquement le contenu du réacteur.

15 Selon la variante (2), le moment auquel on met fin à la réaction en cours est avantageusement celui où la coloration du contenu du réacteur vire d'une coloration foncée à une coloration claire.

20 Selon la variante (2), le nombre de moles de (C) rapporté au nombre de moles de (A) est avantageusement inférieur à 100% et de préférence inférieur à 90%. En outre, le nombre de moles de (C) rapporté au nombre de moles de (A) est avantageusement supérieur ou égal à 20%.

25 Selon la variante (2), le nombre de moles de (C) rapporté au nombre de moles de (B) vaut habituellement moins de 100%. Il peut être inférieur à 50%, voire inférieur à 5%, et peut même parfois valoir moins de 1%, sans que le bon fonctionnement du procédé selon l'invention soit affecté. En outre, le nombre de moles de (C) rapporté au nombre de moles de (B) est avantageusement supérieur ou égal à 0,01% et de préférence supérieur à 0,1%.

30 Le procédé selon l'invention comprend avantageusement en outre une étape, postérieure à l'étape (2) et, de plus, postérieure à l'étape (3), lorsque le procédé comprend ladite étape (3), selon laquelle on isole au moins une substance (S) du mélange (M) et des éventuelles autres substances (S) comprises dans le mélange (M).

35 La présente invention a également pour objet des substances organiques iodées pour la préparation desquelles le procédé dont objet est particulièrement bien adapté, et qui présentent tous les avantages des substances organiques iodées de l'art antérieur sans en présenter les inconvénients.

A cet effet, l'invention concerne un mélange comprenant au moins 2 substances organiques iodées ayant une masse moléculaire inférieure à 2000, répondant respectivement aux formules générales $R - G_x - CX_2 - CXY \rightarrow_n - I$ et $R - G_x - CX_2 - CXY \rightarrow_{n+1} - I$, où :

5 - R représente (i) un atome d'hydrogène, (ii) un atome d'un métal alcalin, (iii) un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{20} , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements phényle, carboxyle, hydroxyle, nitrile, amine ou amidine, (iv) un groupement cycloalkyle en C_3-C_8 , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alkyles en C_1-C_8 et le groupement nitrile, ou (v) un groupement phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alkyles en C_1-C_8 et les atomes d'halogène autres que l'atome d'iode ;

10 - x représente un nombre entier valant 0 ou 1 ;

15 - G représente un groupement $-O-$, $-O-C(=O)-O-$, $-C(=O)-O-$ ou $-O-S(=O)_p-O-$; si G est un groupement $-C(=O)-O-$, alors son fragment $C(=O)$ est lié à R et son fragment O lié à un groupement CX_2 ;

20 - p représente un nombre entier valant 1 ou 2 ;

25 - n représente un nombre entier valant de 1 à 8 ;

 - les X représentent, indépendamment entre eux et de Y, (i) un atome d'hydrogène, (ii) un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode, ou (iii) un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{20} ;

 - Y représente (i) un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode, (ii) un groupement phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes choisis parmi les atomes d'halogène autres que l'atome d'iode et les groupements alkyles en C_1-C_8 , (iii) un groupement $-O-C(=O)-Z$, (iv) un groupement nitrile, (v) un groupement $-C(=O)-O-Z$, ou (vi) un groupement $-C(=O)-NZ_2$;

30 - Z représente (i) un atome d'hydrogène, ou (ii) un groupement hydrocarboné en C_1-C_{20} , saturé ou éthyléniquement insaturé ou aromatique ;

 - R, G, x, CX_2-CXY et n sont identiques pour les 2 substances dont objet ;

 - I est un atome d'iode

 [substances (S2)].

35 Les substances (S2) ont une masse moléculaire moyenne en nombre avantageusement inférieure à 500 et de préférence inférieure à 250.

Chacune des substances (S2) a une masse moléculaire de préférence inférieure à 1000, de manière particulièrement préférée inférieure à 500 et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 250.

5 A titre d'exemples d'atomes de métal alcalin susceptibles de constituer le groupement R, on peut citer le sodium et le potassium.

A titre d'exemples de groupements alkyles non substitués susceptibles de constituer le groupement R, on peut citer les groupements méthyle, éthyle, isopropyle, sec-butyle, tert-butyle, tert-amyle, n-heptyle, (1-éthyl)pentyle, (2-éthyl)hexyle, (2-méthyl)-(4,4-diméthyl)pentyle, n-nonyle, n-undécyle, 10 myristyle et cétyle.

A titre d'exemples de groupements alkyles substitués susceptibles de constituer le groupement R, on peut citer les groupements cumyle, – C(C≡N) – (CH₃)₂, (2-phényl)propyle et (2-phényl)butyle.

15 A titre d'exemples de groupements cycloalkyles, substitués ou non, susceptibles de constituer le groupement R, on peut citer les groupements cyclohexyle et pinyle.

A titre d'exemples de groupements phényles substitués susceptibles de constituer le groupement R, on peut citer les groupements (2-méthyl)phényle et (4-chloro)phényle.

20 Pour ce qui concerne les substances (S2), n vaut habituellement moins de 7, et souvent moins de 5.

Pour ce qui concerne les substances (S2), G est choisi de préférence parmi les groupements – O – C(=O) – O – , – O – , – O – S(=O) – O – et – O – S(=O)₂ – O – . Deux groupements G sont particulièrement préférés : l'un est 25 le groupement – O – C(=O) – O – ; l'autre est le groupement – O – S(=O)₂ – O – .

Le mélange selon l'invention est avantageusement exempt de substances organiques iodées ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 2000 ; il est de préférence exempt de substances organiques iodées ayant une masse moléculaire supérieure ou égale à 1000.

30 Par « exempt de (...) », on entend signifier « ne comprenant pas de quantité détectable de (...) par toute technique de chromatographie d'exclusion stérique connue de l'homme du métier ».

Une première famille de substances (S2) préférées est celle des substances (S2) où Y représente un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode [famille 35 (F'1)].

Les groupements – CX₂ – CXY – des substances (S2) de la famille (F'1)

ont avantageusement au plus 3 atomes de carbone. Ils sont de préférence choisis parmi les groupements $\text{--CH}_2\text{--CHCl}$, $\text{--CH}_2\text{--CCl}_2$, $\text{--CCl}_2\text{--CHCl}$, $\text{--CF}_2\text{--CFCI}$, $\text{--CH}_2\text{--CHF}$, $\text{--CH}_2\text{--CF}_2$, $\text{--CF}_2\text{--CHF}$, $\text{--CF}_2\text{--CF}_2$ et $\text{--CF}_2\text{--CF(CF}_3)$. De manière particulièrement préférée, 5 ils sont choisis parmi les groupements $\text{--CH}_2\text{--CHCl}$, $\text{--CH}_2\text{--CCl}_2$, $\text{--CH}_2\text{--CF}_2$ et $\text{--CF}_2\text{--CF(CF}_3)$.

Une seconde famille de substances (S2) préférées est celle des substances (S2) où Y représente un groupement phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes choisis parmi les atomes d'halogène autres que l'atome d'iode, 10 et les groupements alkyles en C₁-C₈ [famille (F'2)].

Les groupements $\text{--CX}_2\text{--CXY}$ des substances (S2) de la famille (F'2) répondent avantageusement à la formule $\text{--CH}_2\text{--CHY}$, Y tel que défini au paragraphe précédent. Parmi tous ces groupements, le groupement $\text{--CH}_2\text{--CH}\phi$, où ϕ désigne un groupement phényle, est préféré.

15 Une troisième famille de substances (S2) préférées est celle des substances (S2) où Y représente un groupement --O--C(=O)--Z , Z tel que défini précédemment [famille (F'3)].

Les groupements $\text{--CX}_2\text{--CXY}$ des substances (S2) de la famille (F'3) répondent avantageusement à la formule $\text{--CH}_2\text{--CHY}$, Y tel que défini au 20 paragraphe précédent. Parmi tous ces groupements, le groupement acétyle est préféré.

Une quatrième famille de substances (S2) préférées est celle des substances (S2) où Y représente un groupement choisi parmi les groupements nitrile, --C(=O)--O--Z et --C(=O)--NZ_2 , Z tel que défini précédemment [famille (F'4)].

25 Les groupements $\text{--CX}_2\text{--CXY}$ des substances (S2) de la famille (F'4) répondent avantageusement soit à la formule $\text{--CH}_2\text{--CHY}$, soit à la formule $\text{--CH}_2\text{--C(CH}_3\text{)Y}$, soit encore à la formule $\text{--CH}_2\text{--CFY}$, Y tel que défini au paragraphe précédent. Ils répondent préférentiellement à la formule $\text{--CH}_2\text{--CH(C(=O)OZ)}$ ou à la formule $\text{--CH}_2\text{--C(CH}_3\text{)(C(=O)OZ)}$, Z tel que défini précédemment. De manière particulièrement préférée, ils sont 30 choisis parmi les groupements formés par l'ouverture de la double liaison éthylénique d'une des substances suivantes : acide acrylique, acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de n-butyle, acrylate de 2-ethylhexyle, acide méthacrylique, méthacrylate de méthyle et méthacrylate de n-butyle. Parmi tous 35 ces groupements, le groupement $\text{--CH}_2\text{--CH(C(=O)O(CH}_3\text{))}$, c.-à-d. le groupement formé par l'ouverture de la double liaison éthylénique de l'acrylate

de méthyle, est tout particulièrement préféré.

L'invention concerne également une substance organique iodée ayant une masse moléculaire inférieure à 2000, répondant à la formule générale



5 avec R, G, X, Y et I tels que définis précédemment pour les substances (S2) et où q représente un nombre entier supérieur à 1 et inférieur à 10.

La substance répondant à la formule (I) a une masse moléculaire de préférence inférieure à 1000, de manière particulièrement préférée inférieure à 500 et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 250.

10 q vaut habituellement moins de 7, et souvent moins de 5.

Pour ce qui concerne la substance répondant à la formule (I),

G est choisi de préférence parmi les groupements $- O - C(=O) - O -$, $- O -$,
 $- O - S(=O) - O -$ et $- O - S(=O)_2 - O -$. Deux groupements G sont particulièrement préférés : l'un est le groupement $- O - C(=O) - O -$;

15 l'autre est le groupement $- O - S(=O)_2 - O -$.

Une première famille de substances préférées répondant à la formule (I) est celle où Y représente un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode [famille (F'1)].

20 Les groupements $\left(CX_2 - CXY \right)$ des substances de la famille (F'1)
satisfont aux mêmes caractéristiques et conditions de préférence que les groupements $\left(CX_2 - CXY \right)$ des substances (S2) de la famille (F'1).

25 Une seconde famille de substances préférées répondant à la formule (I) est celle où Y représente un groupement phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes choisis parmi les atomes d'halogène autres que l'atome d'iode et les groupements alkyles en C₁-C₈ [famille (F'2)].

Les groupements $\left(CX_2 - CXY \right)$ des substances de la famille (F'2)
satisfont aux mêmes caractéristiques et conditions de préférence que les groupements $\left(CX_2 - CXY \right)$ des substances (S2) de la famille (F'2).

30 Une troisième famille de substances préférées répondant à la formule (I) est celle où Y représente un groupement $- O - C(=O) - Z$, Z tel que défini précédemment [famille (F'3)].

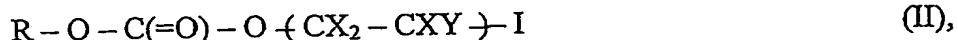
Les groupements $\left(CX_2 - CXY \right)$ des substances de la famille (F'3)
satisfont aux mêmes caractéristiques et conditions de préférence que les groupements $\left(CX_2 - CXY \right)$ des substances (S2) de la famille (F'3).

35 Une quatrième famille de substances préférées répondant à la formule (I) est celle où Y représente un groupement choisi parmi les groupements nitrile,

$-\text{C}(=\text{O})\text{-O-Z}$ et $-\text{C}(=\text{O})\text{-NZ}_2$, Z tel que défini précédemment [famille (F''4)].

Les groupements $\text{CX}_2 - \text{CXY}$ des substances de la famille (F''4) satisfont aux mêmes caractéristiques et conditions de préférence que les groupements $\text{CX}_2 - \text{CXY}$ des substances (S2) de la famille (F'4).

5 L'invention concerne également une substance organique iodée ayant une masse moléculaire inférieure à 2000, répondant à la formule générale



avec R, X, Y et I tels que définis précédemment pour les substances (S2).

10 La substance répondant à la formule (II) a une masse moléculaire de préférence inférieure à 1000, de manière particulièrement préférée inférieure à 500 et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 250.

Une première famille de substances préférées répondant à la formule (II) est celle où Y représente un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode [famille (F'''1)].

15 Les groupements $\text{CX}_2 - \text{CXY}$ des substances de la famille (F'''1) satisfont aux mêmes caractéristiques et conditions de préférence que les groupements $\text{CX}_2 - \text{CXY}$ des substances (S2) de la famille (F'1).

20 Une seconde famille de substances préférées répondant à la formule (II) est celle où Y représente un groupement phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes choisis parmi les atomes d'halogène autres que l'atome d'iode et les groupements alkyles en C₁-C₈ [famille (F'''2)].

Les groupements $\text{CX}_2 - \text{CXY}$ des substances de la famille (F'''2) satisfont aux mêmes caractéristiques et conditions de préférence que les groupements $\text{CX}_2 - \text{CXY}$ des substances (S2) de la famille (F'2).

25 Une troisième famille de substances préférées répondant à la formule (II) est celle où Y représente un groupement $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}$, Z tel que défini précédemment [famille (F'''3)].

30 Les groupements $\text{CX}_2 - \text{CXY}$ des substances de la famille (F'''3) satisfont aux mêmes caractéristiques et conditions de préférence que les groupements $\text{CX}_2 - \text{CXY}$ des substances (S2) de la famille (F'3).

Une quatrième famille de substances préférées répondant à la formule (II) est celle où Y représente un groupement choisi parmi les groupements nitrile, $-\text{C}(=\text{O})\text{-O-Z}$ et $-\text{C}(=\text{O})\text{-NZ}_2$, Z tel que défini précédemment [famille (F''4)].

35 Les groupements $\text{CX}_2 - \text{CXY}$ des substances de la famille (F'''4) satisfont aux mêmes caractéristiques et conditions de préférence que les groupements $\text{CX}_2 - \text{CXY}$ des substances (S2) de la famille (F'4).

L'invention concerne également une substance organique iodée ayant une masse moléculaire inférieure à 2000, répondant à la formule générale
 $R - O - S(=O)_p - O - (CX_2 - CXY) - I$ (III),
avec R, X, Y, I et p tels que définis précédemment pour les substances (S2).

5 La substance répondant à la formule (III) a une masse moléculaire de préférence inférieure à 1000, de manière particulièrement préférée inférieure à 500 et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 250.

Pour ce qui concerne la substance répondant à la formule (III), p vaut de préférence 2.

10 Une première famille de substances préférées répondant à la formule (III) est celle où Y représente un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode [famille ($F^{IV}1$)].

15 Les groupements $(CX_2 - CXY)$ des substances de la famille ($F^{IV}1$) satisfont aux mêmes caractéristiques et conditions de préférence que les groupements $(CX_2 - CXY)$ des substances (S2) de la famille ($F'1$).

Une seconde famille de substances préférées répondant à la formule (III) est celle où Y représente un groupement phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes choisis parmi les atomes d'halogène autres que l'atome d'iode et les groupements alkyles en C_1-C_8 [famille ($F^{IV}2$)].

20 Les groupements $(CX_2 - CXY)$ des substances de la famille ($F^{IV}2$) satisfont aux mêmes caractéristiques et conditions de préférence que les groupements $(CX_2 - CXY)$ des substances (S2) de la famille ($F'2$).

25 Une troisième famille de substances préférées répondant à la formule (III) est celle où Y représente un groupement $-O-C(=O)-Z$, Z tel que défini précédemment [famille ($F^{IV}3$)].

Les groupements $(CX_2 - CXY)$ des substances de la famille ($F^{IV}3$) satisfont aux mêmes caractéristiques et conditions de préférence que les groupements $(CX_2 - CXY)$ des substances (S2) de la famille ($F'3$).

30 Une quatrième famille de substances préférées répondant à la formule (III) est celle où Y représente un groupement choisi parmi les groupements nitrile, $-C(=O)-O-Z$ et $-C(=O)-NZ_2$, Z tel que défini précédemment [famille ($F^{IV}4$)].

Les groupements $(CX_2 - CXY)$ des substances de la famille ($F^{IV}4$) satisfont aux mêmes caractéristiques et conditions de préférence que les groupements $(CX_2 - CXY)$ des substances (S2) de la famille ($F'4$).

35 La présente invention a enfin pour objet un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre les substances organiques iodées selon

l'invention ou préparées par le procédé de synthèse selon l'invention, et qui présente tous les avantages des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée de l'art antérieur sans en présenter les inconvénients.

A cet effet, l'invention concerne un procédé de préparation d'un polymère 5 par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé, faisant intervenir à la polymérisation :

- (A') le monomère éthyléniquement insaturé,
- (B') au moins un agent générateur de radicaux libres choisi parmi les peroxydes, 10 les diazocomposés, les dialkyldiphénylalcanes, les substances dérivées du téraphénylthane, les boranes, les substances infértes comprenant au moins un groupement disulfure de thiurame, le styrène et les substances styréniques, et le rayonnement ultraviolet,
- (C') une ou plusieurs substances choisies parmi les substances (S) préparées par 15 le procédé de préparation de substances organiques iodées tel que décrit précédemment, les substances organiques iodées (S2) des mélanges tels que décrits précédemment et les substances organiques iodées telles que décrites précédemment, et, éventuellement en outre,
- (D') au moins un complexe d'un métal choisi parmi les métaux de transition, les lanthanides, les actinides et les métaux de la famille IIIa, et d'un ligand de ce métal.

A titre d'exemples de monomères éthyléniquement insaturés, on peut citer 20 les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, l'acide acrylique, les esters acryliques comme l'acrylate de méthyle, l'acide méthacrylique, les esters méthacryliques comme le méthacrylate de méthyle, les nitriles et les amides acryliques ou méthacryliques, les monomères styréniques comme le styrène, les monomères oléfiniques comme le butadiène et les monomères vinyliques halogénés.

Par monomère vinylique halogéné, on entend désigner un monomère 25 éthyléniquement insaturé comprenant un ou plusieurs atomes d'halogène, et ne comprenant pas d'hétéroatome autre que cet ou ces atomes d'halogènes:

A titre d'exemples de monomères vinyliques halogénés, on peut citer le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le trichloroéthylène, le chloroprène et le chlorotrifluoroéthylène, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène et le 35 chlorotrifluoroéthylène.

(A') comprend de préférence au moins un monomère vinylique halogéné.

De manière particulièrement préférée, (A') est composé d'un monomère vinylique halogéné et, éventuellement en outre, d'un ester acrylique.

Le procédé de polymérisation selon l'invention comprend 5
avantageusement les étapes selon lesquelles :

(1') on introduit dans un réacteur au moins une fraction de (A'), au moins une fraction de (B'), au moins une fraction de (C') et, le cas échéant, au moins une fraction de (D'),
10 (2') on met en réaction le contenu du réacteur, tout en y introduisant le solde éventuel de (A'), le solde éventuel de (B'), le solde éventuel de (C') et, le cas échéant, le solde éventuel de (D'), jusqu'à un moment où le contenu du réacteur comprend le polymère.

De préférence, le procédé de polymérisation selon l'invention comprend les étapes selon lesquelles :

15 (1'') on introduit dans un réacteur au moins une fraction de (A'), au moins une fraction de (B'), et, le cas échéant, au moins une fraction de (D'), ledit réacteur contenant une ou plusieurs substances (C') préalablement y préparées par le procédé de préparation de substances organiques iodées tel que décrit précédemment,
20 (2'') on met en réaction le contenu du réacteur, tout en y introduisant le solde éventuel de (A'), le solde éventuel de (B'), le solde éventuel de (C') et, le cas échéant, le solde éventuel de (D'), jusqu'à un moment où le contenu du réacteur comprend le polymère.

Selon une première variante préférée du procédé de polymérisation selon 25 l'invention, celui-ci ne fait pas intervenir à la polymérisation de complexe d'un métal choisi parmi les métaux de transition, les lanthanides, les actinides et les métaux de la famille IIIa, et d'un ligand de ce métal.

Selon une seconde variante préférée du procédé de polymérisation selon 30 l'invention, celui-ci fait intervenir à la polymérisation au moins un complexe d'un métal choisi parmi les métaux de transition, les lanthanides, les actinides et les métaux de la famille IIIa, et d'un ligand de ce métal.

Le procédé de préparation de substances organiques iodées selon 35 l'invention présente de multiples avantages. Il est très aisément réalisable. Il met en œuvre des matières premières peu coûteuses et peu dangereuses à manipuler. Les substances organiques iodées ainsi produites sont elles-mêmes peu coûteuses.

Il permet la synthèse *in situ*, dans un réacteur de polymérisation,

préalablement à la conduite d'une polymérisation radicalaire contrôlée de type ITP (sans complexe métal-ligand) ou ATRP (Atom Transfer Radical Polymerisation, en la présence de complexes métal-ligand), d'agents amorceurs de ladite polymérisation. De tels agents amorceurs peuvent donc être synthétisés sans qu'il faille disposer de réacteurs de synthèse ad hoc ni de réservoirs de stockage pour les matières premières nécessaires à ces synthèses. Qui plus est, ces agents amorceurs peuvent être préparés à façon, de manière à être particulièrement bien adaptés à la polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle ils vont intervenir.

10 Exemple 1

Dans un tube de Carius de 10 ml, on a introduit 1,627 g ($1,56 \cdot 10^{-2}$ moles) de styrène, 0,0292 g ($1,15 \cdot 10^{-4}$ moles) d'iode moléculaire, 0,0286 g ($1,95 \cdot 10^{-4}$ moles) de peroxyde de di-tert-butyle et 1,684 g de benzène. On y a fait bullé de l'argon de manière à en retirer l'oxygène, puis on a congelé le tube dans de l'azote liquide et on a scellé sous vide.

15 Ensuite, on a placé le tube dans un four chauffé à 120°C et on y a laissé réagir son contenu, de couleur initialement brun foncée, jusqu'à sa décoloration complète, laquelle s'est produite 15 heures après que celui-ci ait été placé dans le four.

20 A ce moment, on a retiré le tube du four et on a refroidi son contenu jusqu'à la température ambiante.

On a séparé et déterminé la nature chimique des produits de la réaction par chromatographie d'exclusion stérique, appliquée au contenu brut du réacteur.

25 A cet effet, on a utilisé une installation composée d'une pompe Waters Associates équipée d'un détecteur réfractométrique Shodex RIse-61 et de deux colonnes mixed-C PL-gel 5 µm de la société Polymer Laboratories. L'installation a été calibrée au moyen de standard de polystyrène. Le tétrahydrofurane a été utilisé comme éluant, à un débit de 1,0 ml/min.

30 On a obtenu les résultats suivants, illustrés par le chromatogramme de la figure 1 :

- la réaction a produit des substances organiques iodées ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 299, très proche de celle du composé répondant à la formule $(CH_3)_3C-O(CH_2-CH\phi)I$;
- la chromatographie d'exclusion stérique a permis de séparer et d'identifier cinq (couples de) substances organiques iodées répondant à la formule $A-(CH_2-CH\phi)_n-I$, où ϕ désigne un groupement phényle, n vaut de 0 à 4 et

A désigne un groupement tert-butoxy ($\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-$ et/ou méthyle, le dit groupement méthyle étant lui-même réputé résulté de la β -scission du groupement tert-butoxy ;

5 on a effectué les correspondances suivantes : le pic 1 (masse moléculaire voisine de 239) a été associé à $n = 0$; le pic 2 (masse moléculaire voisine de 277) a été associé à $n = 1$; le pic 3 (masse moléculaire voisine de 367) a été associé à $n = 2$; le pic 4 (masse moléculaire voisine de 460) a été associé à $n = 3$; le pic 5 (masse moléculaire voisine de 558) a été associé à $n = 4$.

Exemple 2

10 Dans un ballon bicol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et plongé dans un bain d'huile, on a introduit 25 ml de 1,2-dichloroéthane, 10 g (0.1163 mole) d'acétate de vinyle, 0.8 g (0.0031 mole) d'iode moléculaire et 1.0 g (0.0056 mole) de peroxydicarbonate de diéthyle. Le contenu du ballon avait une coloration foncée. On a désaéré le contenu du ballon en y faisant barboter de l'azote pendant 30 min. Ensuite, on a porté le contenu du ballon à 65°C et on a fait réagir jusqu'à décoloration complète, laquelle a été atteinte 73 minutes plus tard. On a refroidi rapidement le contenu du ballon bicol. Celui-ci contient des substances organiques iodées selon l'invention.

Exemple 3

20 Dans un ballon bicol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et plongé dans un bain d'huile, on a introduit 25 ml de 1,2-dichloroéthane, 10 g (0.1163 mole) d'acétate de vinyle, 1.5 g (0.0059 mole) d'iode moléculaire et 1.0 g (0.0056 mole) de peroxydicarbonate de diéthyle. Le contenu du ballon avait une coloration foncée. On a désaéré le contenu du ballon en y faisant barboter de l'azote pendant 30 min. Ensuite, on a porté le contenu du ballon à 65°C et on a fait réagir. On a maintenu la température de 65°C pendant un temps suffisamment élevé, soit 5 heures, de sorte que la quantité de styrène consommée par la réaction n'évolue plus. Après réaction, on a constaté que le contenu du ballon avait conservé une coloration foncée. Celui-ci contient des substances organiques iodées selon l'invention.

Exemple 4

30 Dans un ballon bicol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et plongé dans un bain d'huile, on a introduit 25 ml de 1,2-dichloroéthane, 14.85 g (0.116 mole) d'acrylate de n-butyle, 0.8 g (0.0031 mole) d'iode moléculaire et 1.0 g (0.0056 mole) de peroxydicarbonate de diéthyle. Le contenu du ballon avait une coloration foncée. On a désaéré le contenu du ballon en y faisant barboter de

l'azote pendant 30 min. Ensuite, on a porté le contenu du ballon à 65°C et on a fait réagir jusqu'à décoloration complète, laquelle a été atteinte 98 minutes plus tard. On a refroidi rapidement le contenu du ballon bicol. Celui-ci contient des substances organiques iodées selon l'invention.

5 Exemple 5

Dans un ballon bicol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et plongé dans un bain d'huile, on a introduit 25 ml de 1,2-dichloroéthane, 14.85 g (0.116 mole) d'acrylate de n-butyle, 1.4 g (0.0055 mole) d'iode moléculaire et 0.85 g (0.0052 mole) d'azobis(isobutyronitrile). Le contenu du ballon avait une coloration foncée. On a porté celui-ci à 65°C et on a fait réagir. On a maintenu la température de 65°C pendant un temps suffisamment élevé, soit 5 heures, de sorte que la quantité d'acrylate de n-butyle consommée par la réaction n'évolue plus. Après réaction, on a constaté que le contenu du ballon avait conservé une coloration foncée. Celui-ci contient des substances organiques iodées selon 10 l'invention.

15

REVENDEICATIONS

1 – Procédé de préparation d'une ou plusieurs substances organiques iodées ayant une masse moléculaire inférieure à 2000 [substances (S)], mettant en oeuvre :

5 (A) au moins une substance génératrice de radicaux libres choisie parmi les peroxydes, les diazocomposés, les dialkyldiphénylalcanes, les substances dérivées du téraphényléthane, les boranes et les substances iniferters comprenant au moins un groupement disulfure de thiurame,

10 (B) au moins une substance organique contenant au moins une double liaison éthylénique, capable d'additionner un radical libre sur sa double liaison éthylénique,

 (C) de l'iode moléculaire,

qui comprend les étapes selon lesquelles :

15 (1) on introduit dans un réacteur au moins une fraction de (A), au moins une fraction de (B) et au moins une fraction de (C), puis

 (2) on fait réagir le contenu du réacteur, tout en y introduisant le solde éventuel de (A), le solde éventuel de (B) et le solde éventuel de (C), jusqu'à un moment auquel le contenu du réacteur est un mélange comprenant une ou plusieurs substances (S) [mélange (M)].

20 2 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la ou les substances (S) ont une masse moléculaire inférieure à 1000.

3 – Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la ou les substances (S) ont une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 500.

25 4 – Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on fait réagir le contenu du réacteur jusqu'à ce que la quantité de (B) consommée par la réaction n'évolue plus.

5 – Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le nombre de moles de (C) rapporté au nombre de moles de (A) est supérieur ou égal à 100%.

30 6 – Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape (3), postérieure à l'étape (2), selon laquelle on met

fin à la réaction en cours.

7 – Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le moment auquel on met fin à la réaction en cours est celui où la coloration du contenu du réacteur vire d'une coloration foncée à une coloration claire.

5 8 – Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que le nombre de moles de (C) rapporté au nombre de moles de (A) est inférieur à 100%.

9 – Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape, postérieure à l'étape (2) et, de plus, postérieure à l'étape (3), lorsque le procédé comprend ladite étape (3), 10 selon laquelle on isole au moins une substance (S) du mélange (M) et des éventuelles autres substances (S) comprises dans le mélange (M).

10 – Mélange comprenant au moins 2 substances organiques iodées ayant une masse moléculaire inférieure à 2000, répondant respectivement aux formules générales $R - G_x - CX_2 - CXY \rightarrow_n - I$ et $R - G_x - CX_2 - CXY \rightarrow_{n+1} - I$, où :

15 - R représente (i) un atome d'hydrogène, (ii) un atome d'un métal alcalin, (iii) un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{20} , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements phényle, carboxyle, hydroxyle, nitrile, amine ou amidine, (iv) un groupement cycloalkyle en C_3-C_8 , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alkyles en C_1-C_8 et le groupement nitrile, ou (v) un groupement phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alkyles en C_1-C_8 et les atomes d'halogène autres que l'atome d'iode ;
20 - x représente un nombre entier valant 0 ou 1 ;
25 - G représente un groupement $-O-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)-O-$ ou $-O-S(=O)_p-O-$; si G est un groupement $-C(=O)-O-$, alors son fragment $C(=O)$ est lié à R et son fragment O lié à un groupement CX_2 ;
30 - p représente un nombre entier valant 1 ou 2 ;
 - n représente un nombre entier valant de 1 à 8 ;
 - les X représentent, indépendamment entre eux et de Y, (i) un atome

d'hydrogène, (ii) un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode,
ou (iii) un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₂₀ ;

5 - Y représente (i) un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode,
(ii) un groupement phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs
atomes choisis parmi les atomes d'halogène autres que l'atome d'iode et les
groupements alkyles en C₁-C₈,
(iii) un groupement -O-C(=O)-Z, (iv) un groupement nitrile,
(v) un groupement -C(=O)-O-Z, ou (vi) un groupement -C(=O)-NZ₂ ;

10 - Z représente (i) un atome d'hydrogène, ou (ii) un groupement hydrocarboné
en C₁-C₂₀, saturé ou éthyléniquement insaturé ou aromatique ;

- R, G, x, CX₂-CXY et n sont identiques pour les 2 substances dont objet ;

- I est un atome d'iode
[substances (S2)].

11 - Mélange selon la revendication 10, caractérisé en ce que les
15 substances (S2) ont une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 500.

12 - Substance organique iodée ayant une masse moléculaire inférieure à
2000, répondant à la formule générale R - G - CX₂ - CXY - I_q,
avec R, G, X, Y et I tels que définis à la revendication 10 et où q représente un
nombre entier supérieur à 1 et inférieur à 10.

20 13 - Substance organique iodée ayant une masse moléculaire inférieure à
2000, répondant à la formule générale
R - O - C(=O) - O - CX₂ - CXY - I,
avec R, X, Y et I tels que définis à la revendication 10.

25 14 - Substance organique iodée ayant une masse moléculaire inférieure à
2000, répondant à la formule générale
R - O - S(=O)_p - O - CX₂ - CXY - I,
avec R, X, Y, I et p tels que définis à la revendication 10.

15 - Substance organique iodée selon l'une quelconque des revendications
12 à 14, caractérisée en ce qu'elle a une masse moléculaire inférieure à 1000.

30 16 - Procédé de préparation d'un polymère par polymérisation radicalaire
d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé, faisant intervenir à la

polymérisation

(A') le monomère éthyléniquement insaturé,

(B') au moins un agent générateur de radicaux libres choisi parmi les peroxydes,
les diazocomposés, les dialkyldiphénylalcanes, les substances dérivées du
5 téraphényléthane, les boranes, les substances infértes comprenant au moins
un groupement disulfure de thiurame, le styrène et les substances
styréniques, et le rayonnement ultraviolet,

10 (C') une ou plusieurs substances choisies parmi les substances (S) préparées par
le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, les substances
(S2) des mélanges selon la revendication 10 ou 11 et les substances selon
l'une quelconque des revendications 12 à 15, et,
éventuellement en outre,

15 (D') au moins un complexe d'un métal choisi parmi les métaux de transition, les
lanthanides, les actinides et les métaux de la famille IIIa, et d'un ligand de ce
métal.

- 1/1 -

Figure 1

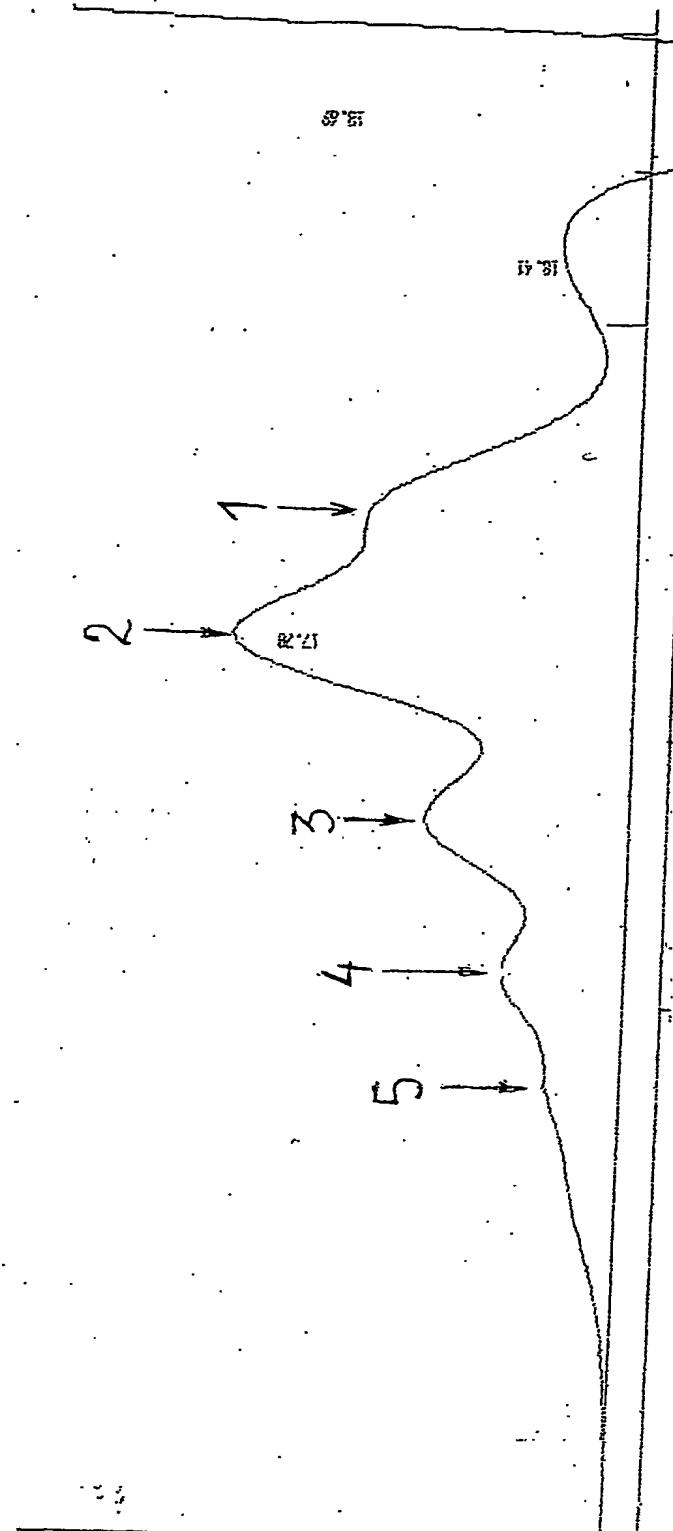
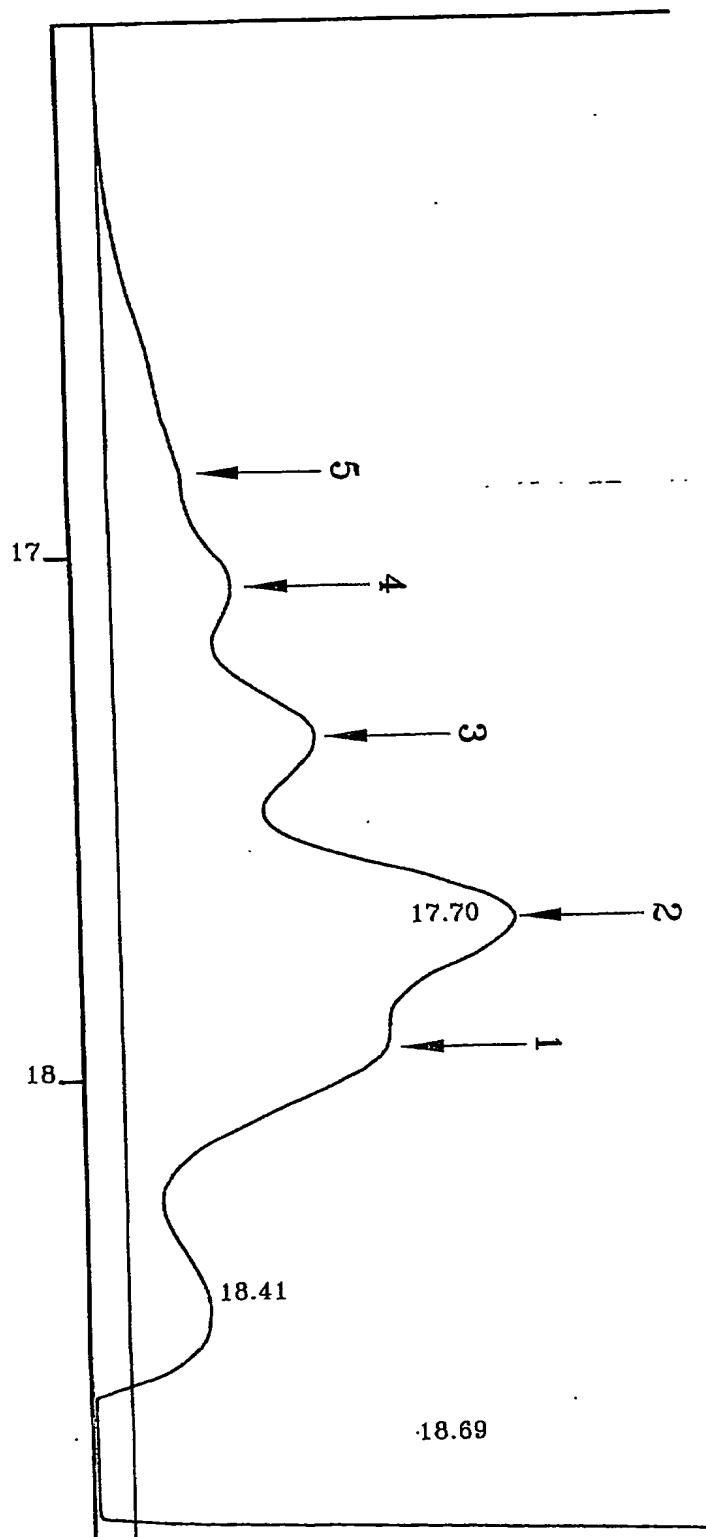


Figure 1



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>	S 2003/27		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	030956A		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de préparation de substances organiques iodées de faible masse moléculaire et substances organiques iodées de faible masse moléculaire			
LE(S) DEMANDEUR(S) : SOLVAY (Société Anonyme)			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LACROIX-DESMAZES	
Prénoms		Patrick	
Adresse	Rue	Rue Comte Bernard, 8	
	Code postal et ville	34090	MONTPELLIER (France)
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom		SEVERAC	
Prénoms		Romain	
Adresse	Rue	Résidence Ile Bleue C52 - Route de la Valsière, 934	
	Code postal et ville	34790	GRABELS (France)
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom		BOUTEVIN	
Prénoms		Bernard	
Adresse	Rue	Les Terres Blanches - Rue Anselme Mathieu, 1	
	Code postal et ville	34090	MONTPELLIER (France)
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE <i>(Nom et qualité du signataire)</i>			

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260399

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>	S 2003/27	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	030 9561	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de préparation de substances organiques iodées de faible masse moléculaire et substances organiques iodées de faible masse moléculaire		
LE(S) DEMANDEUR(S) : SOLVAY (Société Anonyme)		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).		
Nom		BODART
Prénoms		Vincent
Adresse	Rue	Rue Rouget de Lisle, 4
	Code postal et ville	39500 TAVAUX (France)
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>		
Nom		KUROWSKI
Prénoms		Vincent
Adresse	Rue	Rue de la Tranquilité, 37
	Code postal et ville	7730 ESTAIMBOURG (Belgique)
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>		
Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Le 01 août 2003
SOLVAY (Société Anonyme)		

PCT/EP2004/050591

